

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-235982

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)9月18日

C 09 K 3/30

3/00

1 1 1

7106-4H

6779-4H

C 11 D 7/50

6779-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑭ 発明の名称 C₃-C₈ポリフルオロアルカン噴射剤

⑯ 特 願 平2-22325

⑰ 出 願 平2(1990)2月2日

優先権主張 ⑱ 1989年2月4日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3903336.8

⑳ 発 明 者 クラウス・データー ドイツ連邦共和国デー5063オフエラート2・ビュツシャー
ー・ゾマーフェルト ヘフヘン 11

㉑ 発 明 者 ビルヘルム・ランベルツ ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・ロッグンドルフシュ
ットラーセ 61

㉒ 発 明 者 デイトマル・ビーレ ドイツ連邦共和国デー4030ラティンゲン6・ボイテナーシ
ットラーセ 13

㉓ 出 願 人 バイエール・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番地なし)
ゲゼルシャフト

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

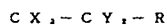
明 細 書

1. 発明の名称

C₃-C₈ポリフルオロアルカン噴射剤

2. 特許請求の範囲

1. 噴霧されるべき物質と該噴霧されるべき物
質を含むスプレーを形成することができる噴射剤
を含有して成り、該噴射剤が、式、



式中、

X基の各々は独立に水素又はフッ素を表し、

Y基の各々は独立に水素、フッ素又はCF₃を

表し、

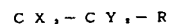
RはCH₂F、CHF₂、CH₃、CF₃、CF₂、
-CH₂、CF₂CH₂F、CH₂-CH₂、CH₂C
H₂-CH₂、又は-CH(CH₃)-CH₂を表し、

上記式のポリフルオロアルカンは少なくとも2
個のフッ素原子を含む、

のポリフルオロアルカン少なくとも1種を含んで
成ることを特徴とする噴霧可能な組成物。

2. 噴射剤の存在下にプラスチックを発泡させ

ることにより成るプラスチック発泡体組成物を形成
する方法において、該噴射剤が、式、



式中、

X基の各々は独立に水素又はフッ素を表し、

Y基の各々は独立に水素、フッ素又はCF₃を

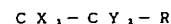
表し、

RはCH₂F、CHF₂、CH₃、CF₃、CF₂、
-CH₂、CF₂CH₂F、CH₂-CH₂、CH₂C
H₂-CH₂、又は-CH(CH₃)-CH₂を表し、

上記式のポリフルオロアルカンは少なくとも2
個のフッ素原子を含む、

のポリフルオロアルカン少なくとも1種を含んで
成ることを特徴とする方法。

3. 式、



式中、

X基の各々は独立に水素又はフッ素を表し、

Y基の各々は独立に水素、フッ素又はCF₃を

表し、

特開平 2-235982(2)

Rは CH_3F 、 CHF_2 、 CH_3 、 CF_3 、 CF_2 、 $-\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 CH_2-CH_3 、 CH_2C
 H_2-CH_3 、又は $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ を表し、

上記式のポリフルオロアルカンは少なくとも2個のフッ素原子を含む、

のポリフルオロアルカンは少なくとも1種、又は前記ポリフルオロアルカンは少なくとも1種と慣用の噴射剤又は脱油剤及び洗浄剤との混合物を含んで成ることを特徴とする、電気工業に有用な脱油剤又は洗浄剤。

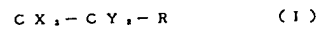
3. 発明の詳細な説明

本発明は、特にエーロゾル用及びプラスチック発泡体の製造用の噴射剤又は発泡剤(propellants)(以後の記載及び特許請求の範囲の記載においては単に噴射剤と言う)として及びプラスチック発泡体の製造における発泡剤として少なくとも2個のフッ素原子を含む C_x-C_y ポリフルオロアルカンの使用に関する。

上記の目的に噴射剤としてフルオロクロロ炭化水素、例えば、トリクロロフルオロメタン、ジク

ロロジフルオロメタン、及びトリクロロフルオロエタンを使用することは知られている。もっと最近の研究によると、慣用の噴射剤の塩素分は地球の大気中のオゾン層を損傷する[ジェー・エフ・デー・ミルズ(J.F.D.Mills)、セル・ポリマ(Cell Poly)、5、343(1987)及びエフ・エス・ローランド(F.S.Rowland)等、ネイチャー(NATURE)229、8(1974)参照]。この理由から製造されるフルオロクロロ炭化水素の量に制限が設けられた。故に塩素を含まない噴射剤の要求が起ってきた。

本出願人は、式



式中、

同じ炭素原子上に位置した基Xは水素及び/又はフッ素を表し、

同じ炭素原子上に位置した基Yは、水素、フッ素及び/又は CF_3 を表し、

Rは CH_3F 、 CHF_2 、 CH_3 、 CF_3 、 CF_2 、 $-\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 CH_2-CH_3 、 CH_2C

-3-

H_2-CH_3 、又は $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ を表し、

式(1)のポリフルオロアルカンは少なくとも2個のフッ素原子を含む、

のポリフルオロアルカンは噴射剤として有利に使用することができることを見出した。

式(1)のこれらのポリフルオロアルカンは3-7個、好ましくは4-6個のフッ素原子を含有するのが好ましい。

更に、 C_xX_y 基が CF_3 、 CHF_2 又は CH_3 を表し、 C_yY_z 基が CH_3 、 CHF_2 、 CF_3 又は $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ H基を表す式(1)のポリフルオロアルカンが好ましい。

本発明に従う使用には、 X_y 、 Y_z 及びRが表1に記載した組み合わせで示される式(1)の化合物が特に好ましい。

表 1

| X_y | Y_z | R |
|---------------|----------------|---------------------------------------|
| F_3 | H_2 | CH_2F |
| F_2 | HF | CH_2F |
| F_2 | H_2 | CHF_2 |
| HF_2 | F_2 | CH_2F |
| F_2 | HF | CH_3 |
| H_2 | F_2 | CH_3 |
| F_2 | F_2 | CF_2-CH_3 |
| F_2 | HF | CF_2-CH_3 |
| F_2 | H_2 | CF_2-CFH_2 |
| F_2 | H_2 | CH_2-CH_3 |
| H_2 | F_2 | CF_2-CH_3 |
| F_2 | H_2 | CF_2-CH_3 |
| F_2 | HCF_2 | CH_3 |
| F_2 | H_2 | $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ |
| F_2 | H_2 | $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ |
| F_2 | H_2 | CF_3 |

本発明に従って使用するポリフルオロアルカン

-5-

-652-

-5-

を製造する方法は知られている[例えば、ズールナル・オルガニチエスコイ・キミー(Zh. Org. Khim), 1980, 1401-1408及び1982, 946及び1168;ズールナル・オルガニチエスコイ・キミー・1988, 1558;ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・パーキン・1(J. Chem. Soc. Perk 1), 1980, 2258;ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・パーキン・トランザクション・2(J. Chem. Soc. Perk. Trans 2), 1983, 1713;ケミカル・ソサイエティ(Chem. Soc.), 1949, 2860;ズールナル・アナリティチエスコイ・キミー(Zh. Anal. Khim), 1981, 36(6), 1125;ジャーナル・オブ・フルオリン・ケミストリー(J. Fluorine Chem), 1979, 325;イズベスチャ・アカデミー・ナウク・エス・エス・エス・アール・シリャ・キミチエスカイア(Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim), 1980, 2117(ロシア語);ロストツ・ケム(Rosz. Chem), 1974(48);ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ

-7-

製造において、噴射剤は熱絶縁気泡ガスとしても作用することができる。これは本発明に従って使用する噴射剤についても言える。

本発明に従って使用する噴射剤は、例えば、イソシアネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル及びフェノールホルムアルデヒド縮合物をベースとする発泡体の製造に使用することができる。これらは、好ましくはイソシアネートをベースとする発泡体の製造、特にポリウレタン及び／又はポリイソシアネート発泡体の製造に使用される。これらはイソシアネートをベースとする硬質発泡体の製造に特に好ましい。

イソシアネートをベースとする発泡体の製造はそれ自体公知でありそして例えば西ドイツ公開公報第1,694,142号、第1,694,215号及び第1,720,768号並びに、ビーベグ及びヘフトレン(Vieweg and Hochtlen)編、カール・ハンサー・フェルラグ(Carl Hanser Verlag)、クンストstoff-ハンドブック(Kunststoff-Handbuch)第VII巻、ポリウレタン、及びジー・エル

-9-

特開平 2-235982(3)

(J.A.C.S.), 67, 1195(1945), 72, 3577(1950)及び76, 2342(1954)参照]。

本発明に従って使用する噴射剤は、特にエーロゾル及びプラスチック発泡体の製造に適している。式(I)の個々の成分、式(I)の化合物の混合物及び式(I)の化合物と慣用の噴射剤との混合物をこの目的に使用することができる。式(I)の個々の化合物又は式(I)の化合物の混合物が好ましい。

好適なエーロゾルは、化粧品及び医薬用に使用されるエーロゾル、例えば、脱臭エーロゾル、枕せん息スプレー及び液体プラスタースプレーである。本発明に従って使用する噴射剤を用いるエーロゾルは、この噴射剤が不活性であり、そして塩素を含んでいないので対応する量の本発明に従う噴射剤によって地球大気中のオゾン層が不利な影響を受けることはないということにより特徴付けられる。

噴射剤を使用してプラスチック発泡体を製造する方法は一般に知られている。独立気泡発泡体の

-8-

テル、カール・ハンサー・フェルラグ、ムニッヒ、ビエンナ(G. Oertel, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna)によるこの巻の新版に記載されている。

これらの発泡体は、主として、ウレタン及び／又はイソシアネート及び／又はアロファネート及び／又はウレットジオン(uretdione)及び／又は尿素及び／又はカルボジイミド基を含有して成る発泡体である。

本発明に従う噴射剤を使用してイソシアネートをベースとする発泡体の製造には下記のものを使用することができる。

a)出発成分として、脂肪族、環状脂肪族、芳香脂肪族、芳香族及び複素環ポリイソシアネート、例えば、ダブリュ・ジー・フェン(W. Siefen)によりジュストス・リービヒズ・アンナレーン・デル・ヘミー(Justus Liebig's Annalen der Chemie), 562, 75-136頁に記載のポリイソシアネート、例えば、式、



式中、

nは2-4、好ましくは2-3を表し、

Qは、2-18個、好ましくは6-10個の炭素原子の脂肪族炭化水素基、4-15個、好ましくは5-10個の炭素原子の環状脂肪族炭化水素基、6-15個、好ましくは6-13個の炭素原子の芳香族炭化水素基、又は8-15個、好ましくは8-13個の炭素原子の芳香脂肪族炭化水素基を表す、

のポリイソシアネート、例えば、西ドイツ公開公報第2,832,253号、10-11頁に記載のようなポリイソシアネート。特に好ましいものは、通常は、技術上容易に入手可能なポリイソシアネート、例えば、2,4-及び2,6-トルイレンジイソシアネート並びに、これらの異性体の混合物("TDI")の混合物;ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、例えば、アニリン-ホルムアルデヒド縮合、その後のホスゲンによる処理により得られるもの("粗製MDI")及びカルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イ

特開平 2-235982(4)

ソシアネート基、尿素基又はビウレット基を含むポリイソシアネート("変性ポリイソシアネート")、特に2,4-及び/又は2,6-トルイレンジイソシアネート及び4,4'-及び/又は2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート由来の変性されたポリイソシアネートである。

b)出発成分は、更に、イソシアネートに対して反応性の少なくとも2個の水素原子を含む通常400-10,000の分子量の化合物であることができる。これらの化合物としては、アミノ、チオ又はカルボキシル基を含有する化合物の他に、好ましくは、ヒドロキシル基を含有する化合物、特に、2-8個のヒドロキシル基を含む化合物、特に、1,000-6,000、好ましくは、2,000-6,000の分子量の化合物、例えば、少なくとも2個、通常2-8個、好ましくは2-6個のヒドロキシル基を含むポリエーテル及びポリエステル並びにポリカーボネート及びポリエステルアミドが挙げられる。これらの化合物は均質ポリウレタン及び気泡ポリウレタンの製造につい

-11-

てそれ自体知られておりそして、例えば、西ドイツ公開公報第2,832,253号、11-18頁に開示されている。

c)場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも2個の水素原子を有しそして32-399の分子量の化合物を更なる出発成分として使用することができる。この場合にも、ヒドロキシル基及び/又はアミノ基及び/又はチオール基及び/又はカルボキシル基を含む化合物、好ましくは、ヒドロキシル基及び/又はアミノ基を含む化合物は、鎖延長剤又は架橋剤として使用される化合物であることが理解される。これらの化合物は、イソシアネートに対して反応性の通常2-8個、好ましくは2-4個の水素原子を有する。適当な例が西ドイツ公開公報第2,832,253号、19-20頁に開示されている。

d)場合により慣用の噴射剤及び絶縁ガスとの混合物として、噴射剤及び絶縁ガスとしての式(I)の1種のポリフルオロアルカン又はいくつかのポリフルオロアルカン。

-12-

e)場合により、他の助剤及び添加剤を同時に使用することができる。例えば、

噴射剤として水及び/又は他の高度に揮発性の有機物質、

成分b)を基準として10重量%以下のそれ自体公知の型の付加触媒、

乳化剤及び発泡体安定剤などの表面活性添加剤、

反応遅延剤、例えば、塩化水素酸又は有機酸ハライド、及び、それ自体公知のタイプの気泡調節剤、例えばパラフィン又は脂肪アルコール又はジメチルポリシロキサン並びにそれ自体公知の顔料又は染料及び他の難燃剤、例えばトリクレジルホスフェート、老化に対する安定剤及び耐候性安定剤、可塑剤及び静置剤及び静置剤及び静置剤及び静置剤、例えば、硫酸バリウム、ケイソウ土、カーボンブラック又はホワイトニング。

場合により同時に使用されるべき表面活性剤、気泡調節剤、反応遅延剤、安定剤、難燃剤、可塑剤、染料、充填剤、静置剤、静置剤及び静置剤の他の例並びにこれらの添加剤の使用及び作用に関する

-13-

-654-

-14-

特開平 2-235982(5)

る詳細は、クンストstoffハンドブック、第Ⅶ巻、ビーブエーグ及びヘヒトレン編、カール・ハンサー・フェルラーク、ムニッヒ、1966、例えば、103-113頁、に記載されている。

イソシアネートをベースとする発泡体はそれ自体公知の方法で製造することができる。

ポリウレタンプラスチックの製造は、例えば、下記の如くして行うことができる。反応体を、それ自体公知の一段階法、プレポリマー法又はセミプレポリマー法により反応させる。例えば米国特許第2,764,565号に開示されているプラント機械が使用されることが多い。本発明に関して同様に適切な加工プラントは、クンストstoffハンドブック、第Ⅶ巻、ビーブエーグ及びヘヒトレン編、カール・ハンサー・フェルラーク、ムニッヒ、1966、例えば、121-205頁、に記載されている。

本発明に従って、冷硬化発泡体を製造することも可能である(英国特許第1,162,517号、西ドイツ公開公報第2,153,086号参照)。

-15-

(1)の個々の化合物、式(1)の化合物と慣用の脱グリース剤及び洗浄剤との混合物を使用することができる。

実施例 1

サッカロース、プロピレングリコール及び水の溶液にプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル価380のポリエーテル100g、

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー2g、

水3.8g、及び

ジメチルシクロヘキシルアミン3gを混合した。

この混合物100gを実験室用攪拌器を使用して噴射剤としての1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチルプロパン15gと完全に混合した。

この混合物を粗製4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン152gと共に発泡させた。硬質のポリウレタン発泡体が得られた。

発泡及び物理的データ

誘導時間 (s) : 10

-16-

硬化時間 (s) : 42
自由密度 (kg/m³) : 24
気泡構造 : 微細

実施例 2

サッカロース、プロピレングリコール及び水の溶液にプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル価380のポリエーテル100g、

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー2g、

水3.8g、及び

ジメチルシクロヘキシルアミン3gを混合した。

この混合物100gを実験室用攪拌器を使用して噴射剤としての1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン15gと完全に混合した。

この混合物を粗製4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン152gと共に発泡させた。硬質のポリウレタン発泡体が得られた。

発泡及び物理的データ

誘導時間 (s) : 10
硬化時間 (s) : 40

-17-

-655-

-18-

特開平 2-235982(6)

自由密度 (kg/m³) : 2.2
 気泡構造 : 微細

実施例 3

サッカロース、プロピレングリコール及び水の溶液にプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル価 380 のポリエーテル 100g、

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー 2g、

水 3.8g、及び

ジメチルシクロヘキシルアミン 3g を混合した。

この混合物 100g を実験室用攪拌器を使用して噴射剤としての 2,2,4,4-テトラフルオロブタン 15g と完全に混合した。

この混合物を粗製 4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン 152g と共に発泡させた。硬質のポリウレタン発泡体を得られた。発泡及び物理的データ

誘導時間 (s) : 1.0
 硬化時間 (s) : 3.9
 自由密度 (kg/m³) : 2.1

-19-

硬化時間 (s) : 12.0
 自由密度 (kg/m³) : 7.5
 圧縮総密度 (kg/m³) : 35.0
 気泡構造 : 微細

実施例 5

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル価 950 のポリエーテル 60g、

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル価 56 のポリエーテル 40g、

水 0.5g 及び

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー 2g を混合した。

この混合物 100g を実験室用攪拌器を使用して噴射剤として本発明に従う 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン 10g と完全に混合した。

この混合物を粗製 4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン 164g と共に発泡させた。硬質

-21-

気泡構造 : 微細

実施例 4

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル価 950 のポリエーテル 60g、

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを添加して得られるヒドロキシル化価 56 のポリエーテル 40g、

水 0.5g 及び

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー 2g を混合した。

この混合物 100g を実験室用攪拌器を使用して噴射剤としての 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチルプロパン 10g と完全に混合した。

この混合物を粗製 4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン 164g と共に発泡させた。硬質の固体のポリウレタンプラスチックを得られた。発泡及び物理的データ

誘導時間 (s) : 7.5

-20-

の固体のポリウレタンプラスチックを得られた。発泡及び物理的データ

誘導時間 (s) : 8.3
 硬化時間 (s) : 13.6
 自由密度 (kg/m³) : 7.0
 圧縮総密度 (kg/m³) : 35.0
 気泡構造 : 微細

実施例 6

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル価 950 のポリエーテル 60g、

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル化価 56 のポリエーテル 40g、

水 0.5g 及び

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー 2g を混合した。

この混合物 100g を実験室用攪拌器を使用して噴射剤として 2,2,4,4-テトラフルオロブタン 10g と完全に混合した。

-22-

特開平 2-235982(7)

この混合物を粗製4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン16.4gと共に発泡させた。硬質の固体のポリウレタンプラスチックが得られた。

発泡及び物理的データ

| | |
|----------------------------|--------|
| 誘導時間 (s) | : 8.3 |
| 硬化時間 (s) | : 13.8 |
| 自由密度 (kg/m ³) | : 6.8 |
| 圧縮総密度 (kg/m ³) | : 35.0 |
| 気泡構造 | : 微細 |

実施例 7

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル化価56のポリエーテル9.1g、

モノエチレングリコール9g及び

水0.1gを混合した。

この混合物100gを実験室用攪拌器を使用して1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチルプロパン15gと完全に混合した。

この混合物を4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン5.6gと共に発泡させた。強靱で弾性

のあるポリウレタン発泡体を得られた。

発泡及び物理的データ

| | |
|----------------------------|--------|
| 誘導時間 (s) | : 3.3 |
| 硬化時間 (s) | : 11.2 |
| 自由密度 (kg/m ³) | : 13.1 |
| 圧縮総密度 (kg/m ³) | : 35.0 |
| 気泡構造 | : 微細 |

実施例 8

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル化価56のポリエーテル9.1g、

モノエチレングリコール9g及び

水0.1gを混合した。

この混合物100gを実験室用攪拌器を使用して噴射剤1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン15gと完全に混合した。

この混合物を粗製4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン5.6gと共に発泡させた。強靱で弾性のあるポリウレタン発泡体を得られた。

発泡及び物理的データ

| | |
|------|------|
| 気泡構造 | : 微細 |
|------|------|

実施例 10

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル化価56のポリエーテル10.0g、

水3g、

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー1g、及び

ジブチル錫ジラウレート0.05gを混合した。

この混合物100gを実験室用攪拌器を使用して噴射剤としての1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチルプロパン10gと完全に混合した。

この混合物をトリイソシアネート4.1gと共に発泡させた。柔軟なポリウレタン発泡体を得られた。

発泡及び物理的データ

| | |
|---------------------------|--------|
| 誘導時間 (s) | : 8 |
| 硬化時間 (s) | : 10.5 |
| 自由密度 (kg/m ³) | : 2.8 |

| | |
|---------------------------|--------|
| 誘導時間 (s) | : 3.6 |
| 硬化時間 (s) | : 10.8 |
| 自由密度 (kg/m ³) | : 12.1 |
| 気泡構造 | : 微細 |

実施例 9

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル化価56のポリエーテル9.1g、

モノエチレングリコール9g及び

水0.1gを混合した。

この混合物100gを実験室用攪拌器を使用して噴射剤としての2,2,4,4-テトラフルオロブタン15gと完全に混合した。

この混合物を粗製4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン5.6gと共に発泡させた。強靱で弾性のあるポリウレタン発泡体を得られた。

発泡及び物理的データ

| | |
|---------------------------|--------|
| 誘導時間 (s) | : 3.8 |
| 硬化時間 (s) | : 10.8 |
| 自由密度 (kg/m ³) | : 11.7 |

特開平 2-235982(8)

気泡構造 : 微細

実施例 1.1

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル化価 5.6 のポリエーテル 100g、

水 3g、

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー 1g、及び

ジブチル錫ジラウレート 0.05g を混合した。

この混合物 100g を実験室用攪拌器を使用して噴射剤としての 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン 10g と完全に混合した。

この混合物をトルイレンジイソシアネート 41g と共に発泡させた。柔軟なポリウレタン発泡体を得られた。

発泡及び物理的データ

| | |
|---------------------------|-------|
| 誘導時間 (s) | : 8 |
| 硬化時間 (s) | : 103 |
| 自由密度 (kg/m ³) | : 26 |
| 気泡構造 | : 微細 |

実施例 1.2

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル化価 5.6 のポリエーテル 100g、

水 3g、

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー 1g、及び

ジブチル錫ジラウレート 0.05g を混合した。

この混合物 100g を実験室用攪拌器を使用して噴射剤としての 2,2,4,4-テトラフルオロブタン 10g と完全に混合した。

この混合物をトルイレンジイソシアネート 41g と共に発泡させた。柔軟なポリウレタン発泡体を得られた。

発泡及び物理的データ

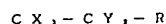
| | |
|---------------------------|-------|
| 誘導時間 (s) | : 8 |
| 硬化時間 (s) | : 108 |
| 自由密度 (kg/m ³) | : 25 |
| 気泡構造 | : 微細 |

本発明の主たる特徴及び態様は以下のとおりで

-27-

ある。

1. 噴霧されるべき物質と、該噴霧されるべき物質を含むスプレーを形成することができる噴射剤を含有して成り、該噴射剤が、式、



式中、

X 基の各々は独立に水素又はフッ素を表し、

Y 基の各々は独立に水素、フッ素又は CF₃ を表し、

R は CH₂F、CHF₂、CH₃、CF₃、CF₂CH₂、CF₂CH₂F、CH₂-CH₂、CH₂CH₂-CH₂、又は -CH(CH₃)-CH₃ を表し、

上式のポリフルオロアルカンは少なくとも 2 個のフッ素原子を含む、

のポリフルオロアルカン少なくとも 1 種を含んで成ることを特徴とする噴霧可能な組成物。

2. 前記ポリフルオロアルカンは 3-7 個のフッ素原子を含む上記 1 に記載の噴霧可能な組成物。

3. 前記ポリフルオロアルカンの CX₃ 基が、CF₃、CHF₂ 又は CH₃ であり、CY₃ 基が

CH₃、CHF₂、CF₃ 又は C(CF₃)₂H である、上記 1 に記載の噴霧可能な組成物。

4. 前記ポリフルオロアルカンを、X₃、Y₃ 及び R が下記の組み合わせ、

| X ₃ | Y ₃ | R |
|-----------------|------------------|---|
| F ₃ | H ₃ | CH ₂ F |
| F ₃ | HF | CH ₂ F |
| F ₃ | H ₂ | CHF ₂ |
| HF ₂ | F ₂ | CH ₂ F |
| F ₂ | HF | CH ₃ |
| H ₃ | F ₂ | CH ₃ |
| F ₃ | F ₂ | CF ₂ -CH ₂ |
| F ₃ | HF | CF ₂ -CH ₂ |
| F ₃ | H ₂ | CF ₂ -CFH ₂ |
| F ₃ | H ₂ | CH ₂ -CH ₂ |
| H ₃ | F ₂ | CF ₂ -CH ₂ |
| F ₂ | H ₂ | CF ₂ -CH ₂ |
| F ₂ | HCF ₂ | CH ₃ |
| F ₂ | H ₂ | CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ |
| F ₂ | H ₂ | -CH(CH ₃)-CH ₃ |
| F ₂ | H ₂ | CF ₃ |

-29-

-658-

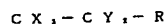
-30-

特開平 2-235982(9)

のいずれかである化合物である、上記1に記載の噴霧可能な組成物。

5. エーロゾルである上記1記載の噴霧可能な組成物。

6. 噴射剤の存在下にプラスチックを発泡させることより成るプラスチック発泡体組成物を形成する方法において、該噴射剤が、式、



式中、

X基の各々は独立に水素又はフッ素を表し、

Y基の各々は独立に水素、フッ素又はCF₃を表し、

RはCH₂F、CHF₂、CH₃、CF₃、CF₂、-CH₃、CF₃CH₂F、CH₂-CH₃、CH₂CH₂-CH₃、又は-CH(CH₃)-CH₃を表し、

上式のポリフルオロアルカンは少なくとも2個のフッ素原子を含む、

のポリフルオロアルカン少なくとも1種を含んで成ることを特徴とする方法。

7. 前記ポリフルオロアルカンが3-7個のフッ

素原子を含む上記6に記載の方法。

8. 前記ポリフルオロアルカンのCX₃基が、CF₃、CHF₂又はCH₃であり、CY₂基がCH₃、CHF₂、CF₃又はC(CF₃)Hである、上記6に記載の方法。

9. 前記ポリフルオロアルカンが、X₃、Y₂及びRが下記の組み合わせ、

| X ₃ | Y ₂ | R |
|-----------------|----------------|-----------------------------------|
| F ₃ | H ₂ | CH ₂ F |
| F ₃ | HF | CH ₂ F |
| F ₃ | H ₂ | CHF ₂ |
| HF ₂ | F ₂ | CH ₂ F |
| F ₃ | HF | CH ₃ |
| H ₃ | F ₂ | CH ₃ |
| F ₃ | F ₂ | CF ₃ -CH ₃ |
| F ₃ | HF | CF ₃ -CH ₃ |
| F ₃ | H ₂ | CF ₃ -CFH ₂ |
| F ₃ | H ₂ | CH ₃ -CH ₃ |
| H ₃ | F ₂ | CF ₃ -CH ₃ |

-31-

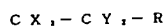
| | | |
|----------------|------------------|---|
| F ₃ | H ₂ | CF ₃ -CH ₃ |
| F ₃ | HCF ₂ | CH ₃ |
| F ₃ | H ₂ | CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ |
| F ₃ | H ₂ | -CH(CH ₃)-CH ₃ |
| F ₃ | H ₂ | GF ₃ |

のいずれかである化合物である、上記6に記載の方法。

10. 前記プラスチック発泡体組成物が、イソシアネート、ポリステレン、ポリ塩化ビニル又はフェノールホルムアルデヒド縮合物をベースとする発泡体である上記6に記載の方法。

11. イソシアネートをベースとする発泡体がポリウレタン又はポリイソシアヌレートである上記6に記載の方法。

12. 噴射剤の存在下にプラスチック材料を発泡させることにより製造された独立気泡プラスチック発泡体組成物において、該噴射剤が、式、



式中、

X基の各々は独立に水素又はフッ素を表し、

Y基の各々は独立に水素、フッ素又はCF₃を表し、

RはCH₂F、CHF₂、CH₃、CF₃、CF₂、-CH₃、CF₃CH₂F、CH₂-CH₃、CH₂CH₂-CH₃、又は-CH(CH₃)-CH₃を表し、

上記式のポリフルオロアルカンは少なくとも2個のフッ素原子を含む、

のポリフルオロアルカン少なくとも1種を含んで成ることを特徴とする独立気泡プラスチック発泡体組成物。

13. 前記ポリフルオロアルカンが3-7個のフッ素原子を含む上記12に記載の独立気泡プラスチック発泡体組成物。

14. 前記ポリフルオロアルカンのCX₃基が、CF₃、CHF₂又はCH₃であり、CY₂基がCH₃、CHF₂、CF₃又はC(CF₃)Hである、上記12に記載の独立気泡プラスチック発泡体組成物。

15. 前記ポリフルオロアルカンが、X₃、Y₂及びRが下記の組み合わせ、

-33-

-659-

-34-

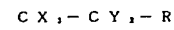
特開平 2-235982(10)

| X_1 | Y_1 | R |
|--------|---------|------------------|
| F_1 | H_1 | CH_2F |
| F_1 | HF | CH_2F |
| F_1 | H_1 | CHF_2 |
| HF_1 | F_1 | CH_2F |
| F_1 | HF | CH_2 |
| H_1 | F_1 | CH_2 |
| F_1 | F_1 | CF_2-CH_2 |
| F_1 | HF | CF_2-CH_2 |
| F_1 | H_1 | CF_2-CFH_2 |
| F_1 | H_1 | CH_2-CH_2 |
| H_1 | F_1 | CF_2-CH_2 |
| F_1 | H_1 | CF_2-CH_2 |
| F_1 | HCF_2 | CH_2 |
| F_1 | H_1 | $CH_2-CH_2-CH_2$ |
| F_1 | H_1 | $-CH(CH_3)-CH_2$ |
| F_1 | H_1 | CF_3 |

のいずれかである化合物である、上記 12 に記載
の独立気泡プラスチック発泡体組成物。

16. 発泡体材料が噴射剤及び絶縁ガスの存在
下に製造される上記 12 に記載の独立気泡プラス
チック発泡体組成物。

17. 式、



式中、

X 基の各々は独立に水素又はフッ素を表し、

Y 基の各々は独立に水素、フッ素又は CF_3 を

表し、

R は CH_2F 、 CHF_2 、 CH_2 、 CF_2 、 CF_3 、
 $-CH_2$ 、 CF_2CH_2F 、 CH_2-CH_2 、 CH_2C
 H_2-CH_2 、又は $-CH(CH_3)-CH_2$ を表し、

上記式のポリフルオロアルカンは少なくとも 2
個のフッ素原子を含む、

のポリフルオロアルカン少なくとも 1 種、又は前
記ポリフルオロアルカン少なくとも 1 種と慣用の
噴射剤又は脱油剤及び洗浄剤との混合物を含んで
成ることを特徴とする、電気工業に有用な脱油剤
又は洗浄剤。

-35-

-36-

第 1 頁の続き

⑨Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

C 23 G 5/00
//C 11 D 7/50
7:30)

8722-4K

6779-4H

⑫発 明 者 アルブレヒト・マルホ
ルト

ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクゼン 1・カルル
ードウイスベルクシュトラッセ 329

⑫発 明 者 ミヒヤエル・ネゲレ

ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・ポルフスカウル 6

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN

AN 1989-357976 [49] WPINDEX

DNC C1989-158662

TI 1,1,1,4,4,4-Hexa fluoro-butane - useful as non-ozone-layer-damaging
blowing agent and insulating gas in plastic foam prodn..

DC A25 A60 E16

IN BIELEFELDT, D; LAMBERTS, W; MARHOLD, A; NEGELE, M; SOMMERFELD, K D;
SOMMERFELD, K

PA (FARB) BAYER AG

CYC 20

PI EP 344537 A 19891206 (198949)* GE 7

R: BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE 3818692 A 19891207 (198950)

NO 8902099 A 19891227 (199006)

DK 8902656 A 19891202 (199008)

FI 8902623 A 19891202 (199010)

JP 02029440 A 19900131 (199011)

<--

US 4931482 A 19900605 (199026)

EP 344537 B 19920311 (199211) 6

R: BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE 58900941 G 19920416 (199217)

DE 3818692 C 19920507 (199219) 4

ES 2030238 T3 19921016 (199246) C08J009-14

JP 05055544 B 19930817 (199335) 5 C08J009-14

NO 173282 B 19930816 (199338) C08J009-14

FI 91531 B 19940331 (199416) C08J009-14

DK 168576 B 19940425 (199420) C08J009-14

CA 1330685 C 19940712 (199431) C08K005-02

ADT EP 344537 A EP 1989-109004 19890519; DE 3818692 A DE 1988-3818692

19880601; JP 02029440 A JP 1989-134848 19890530; US 4931482 A US

1989-355530 19890522; EP 344537 B EP 1989-109004 19890519; DE 58900941 G

DE 1988-3818692 19880601; DE 3818692 C DE 1988-3818692 19880601; ES

2030238 T3 EP 1989-109004 19890519; JP 05055544 B JP 1989-134848 19890530;

NO 173282 B NO 1989-2099 19890525; FI 91531 B FI 1989-2623 19890530; DK

168576 B DK 1989-2656 19890531; CA 1330685 C CA 1989-600696 19890525

FDT ES 2030238 T3 Based on EP 344537; JP 05055544 B Based on JP 02029440; NO
173282 B Previous Publ. NO 8902099; FI 91531 B Previous Publ. FI 8902623;
DK 168576 B Previous Publ. DK 8902656

PRAI DE 1988-3818692 19880601

REP 1. Jnl. Ref; US 4706683; US 3706683

IC ICM C08J009-14

ICS C08G018-14; C08K005-02; C08L005-04; C08L075-04

ICI C08L075:04

AB EP 344537 A UPAB: 19930923

1,1,1,4,4,4-Hexafluorobutane (I) is useful as a blowing agent and
insulating gas in the prodn. of plastic foams (II).

Specifically, amt. of (I) used is 2-30 (pref. 2-15, esp. 2-8) wt.%
w.r.t. (II); (II) are isocyanate-based foams, esp. polyurethane and
polyisocyanurate foams.

ADVANTAGE - Unlike prior-art CFC-based blowing agents, (I) does not
damage the ozone layer.

0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: A08-B04; E10-H02B; N01-A01; N06-C